

PAT-NO: JP408073515A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08073515 A  
TITLE: PROCESS FOR POLYMERIZING CONJUGATED DIOLEFIN  
PUBN-DATE: March 19, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TSUJIMOTO, NOBUHIRO

MOTOYUKI, KANICHI

AKIGAWA, KAZUHIRO

KOTANI, CHIKARA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

UBE IND LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06190788

APPL-DATE: August 12, 1994

INT-CL (IPC): C08F004/54, C08F036/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a process for polymerizing a conjugated diolefin whereby a (co)polymer having a narrow mol.wt. distribution is obtd. at a high productivity even when a catalyst system contg. a group 3B metal is used by using a specific catalyst system.

CONSTITUTION: A conjugated diolefin is polymerized by using a catalyst system comprising a compd. (A) of a group 3B metal, an organoaluminum compd. (B) represented by  $AlR_1R_2R_3$  (wherein  $R_1$  and  $R_2$  are each a hydrocarbon group; and  $R_3$  is H or a hydrocarbon group), an aluminoxane (C), and a compd. (D) having at least one

halogen atom.

A neodymium compd. is the most suitable as the compd. of a group 3B metal, and

a carboxylate of the metal is pref., a 2-ethylhexanoate and a versatate being

still pref. The component D is a halogenated (alkyl)aluminum compd. represented

by  $\text{AlX}_{\text{n}}\text{R}_{\text{6-n}}$  (wherein X is halogen;  $\text{R}_{\text{6-n}}$  is a

1-8C hydrocarbon group; and n is 1-2) or an organohalogen compd.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1996-205547

DERWENT-WEEK: 199621

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polymerisation of conjugated di:olefin(s) -  
comprises polymerising in presence of catalyst contg.  
specific metal cpd., organic aluminium cpd., aluminoxane  
and cpd. contg, halogen, and prod. is obtd. efficiently  
and at lower cost

PATENT-ASSIGNEE: UBE IND LTD[UBEI]

PRIORITY-DATA: 1994JP-0157276 (July 8, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 08073515 A</u>	March 19, 1996	E
008 C08F 004/54		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 08073515A	N/A	1994JP-0190788
August 12, 1994		

INT-CL (IPC): C08F004/54, C08F036/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08073515A

BASIC-ABSTRACT:

Conjugated diolefin(s) are (co)polymerised in the presence of catalyst(s) comprising: (a) metal cpd(s). contg. metal of 3B families in the periodic table; (b) organic Al cpd. of formula  $AlR_1R_2R_3$  (1) (where  $R_1$ ,  $R_2$  = hydrocarbon;  $R_3$  = H, hydrocarbon;); (c) aluminoxane; and (d) cpd(s). contg. at least one of halogen.

ADVANTAGE - A conjugated diolefin (co)polymer with narrower mol. wt. distribution and higher cis-1,4-bonded unit, is obtd. efficiently and at lower cost.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLYMERISE CONJUGATE DI OLEFIN COMPRISE POLYMERISE PRESENCE

CATALYST CONTAIN SPECIFIC METAL COMPOUND ORGANIC ALUMINIUM COMPOUND

ALUMINOXANE COMPOUND CONTAIN HALOGEN PRODUCT OBTAIN EFFICIENCY

LOWER COST

DERWENT-CLASS: A12

CPI-CODES: A02-A06; A02-A07A; A04-B01A; A06-D01; A12-W11K;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G0817\*R D01 D51 D54 G0839 G0828 G0817 D12 D10 D56 D58 D59 D86 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 ;

R00429

G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D85 ; R01299 G0828 G0817

D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D59 D85 ; H0000 ; H0011\*R ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; P0328 ; P0339

Polymer Index [1.2]

018 ; ND02 ; B9999 B5107\*R B4977 B4740 ; B9999 B5050 B5038 B4977 B4740 ; B9999 B5061 B5038 B4977 B4740 ; K9665

Polymer Index [1.3]

018 ; D01 D10\*R D11 D10 D50 D61\*R D83 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 3B\*R Tr F23 F53 ; C999 C033 C000 ; C999 C293 ; C999 C340

Polymer Index [1.4]

018 ; D01 D11 D10 D50 D68 D89 D93 D14 D13 D33 D76 Al 3A ; R00659 D01 D11 D10 D50 D68 D86 Al 3A ; R00352 D01 D11 D10 D50 D68 D83 Al 3A ; R00728 D01 D11 D10 D50 D68 D92 Al 3A ; C999 C124 C113 ; C999 C293 ; C999 C340

Polymer Index [1.5]

018 ; D01 D11 D10 D50 D84 D88 D70 D68 Al 3A 7A\*R ; C999 C124 C113 ; C999 C293 ; C999 C340

Polymer Index [1.6]

018 ; D01 D11 D10 D50 D68 D70 D81 D82 D83 D84 D85 D86 D87 D88 D90 D92 D93 7A\*R F\* 7A Br Cl I\* ; R00639 D01 D11 D10 D50 D68 D70 D84 Al 3A Cl 7A ; R24064 D01 D11 D10 D50 D68 D70 D88 Al 3A Cl 7A ;

C999

C124 C113 ; C999 C340

Polymer Index [2.1]

018 ; D01 ; P1912 D01 A1 3A O\* 6A ; P0077  
Polymer Index [2.2]  
018 ; ND01 ; Q9999 Q6917

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-065335

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-73515

(43)公開日 平成8年(1996)3月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/54 36/04	M F G			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平6-190788	(71)出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22)出願日	平成6年(1994)8月12日	(72)発明者	辻本 信弘 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社千葉研究所内
(31)優先権主張番号	特願平6-157276	(72)発明者	本行 乾一 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社千葉研究所内
(32)優先日	平6(1994)7月8日	(72)発明者	秋川 和宏 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社千葉研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 共役ジオレフィンの重合法

(57)【要約】

【目的】 触媒活性が高く、分子量分布の狭い共役ジオレフィンの製造法を提供することを目的とする。

【構成】 周期律表第3B族の金属化合物、有機アルミニウム、アルミノオキサンおよびハロゲン原子を有する化合物からなる新規な触媒系を用いて、共役ジオレフィンを重合することを特徴とする共役ジオレフィンの重合法に関する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 周期律表第 3 B 族の金属化合物、  
(b)  $A1R^1R^2R^3$  で表される有機アルミニウム化合物、

(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は同一または異なる炭化水素基であり、 $R^3$  は水素または炭化水素基、但し、 $R^3$  は前記  $R^1$  または  $R^2$  と同一であっても異なってもよい。)

(c) アルミノオキサン、

(d) 少なくとも 1 個のハロゲン原子を有する化合物、  
から構成される触媒を用いて、共役ジオレフィンを重合  
することを特徴とする共役ジオレフィンの重合法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、共役ジオレフィンまたは共役ジオレフィンの混合物を用いて、高シス-1、4 構造を有する重合体または共重合体を製造する方法に関するものである。詳しくは、本発明は高シス-1、4 構造を有する重合体または共重合体を製造するための触媒の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 高シス-1、4 構造のポリブタジエン等の共役ジオレフィン重合体を得る方法として、遷移金属化合物と有機金属を組み合わせた触媒が知られており、例えばチタン化合物と有機アルミニウムの組合せ、コバルト化合物と有機アルミニウム化合物の組合せ、ニッケル化合物、3 フッ化ホウ素及び有機アルミニウム化合物の組合せからなる触媒がよく用いられている。

【0003】 一方、周期律表第 3 B 族の金属化合物を用いた重合触媒としては、特公昭 47-14729 号には、①セリウムオクタノエート等の周期律表第 3 B 族の金属の化合物と②ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のアルキルアルミニウムハイドライドやトリアルキルアルミニウムと③エチルアルミニウムジクロライド等のアルミニウムハライドからなる触媒系が示されており、特に触媒をブタジエンの存在下で熟成することにより触媒活性が増加することが示されている。

【0004】 また、特公昭 62-1404 号、特公昭 63-6444 号、特公平 1-16244 号には希土類元素の重合溶媒への化合物の溶解性を高めることにより、触媒活性を高める方法が提案されている。さらに特公平 4-2601 号には周期律表第 3 B 族の金属の化合物、トリアルキルアルミニウムまたはアルミニウムハライドおよび有機ハロゲン誘導体からなる触媒系が 1、3-ブタジエンの重合に、従来より高い活性を示すことが示されている。また、ポリマー・コミュニケーション (Polymer Communication 32 No17 p514 1991) には、ネオジウムの化合物やチタン等の遷移金属化合物とメチルアルミノオキシンの 2 成分系を用いると重合活性が増加することが示されている。

2

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの従来の周期律表第 3 B 族の金属化合物を含む触媒系は、触媒あたりの活性が未だ充分ではなく、例えばコバルト化合物を主成分とする触媒系よりはるかに活性が低かった。また、従来の周期律表第 3 B 族の金属化合物を含む触媒系によって得られた重合体は、分子量分布が広くなり、耐磨耗性や反発弾性率が低下するという欠点があった。さらに、ネオジウム化合物や遷移金属化合物とアルミノオキシンの 2 成分で重合する方法では、高価なアルミノオキシンを多量に使用する必要があり、工業的には成り立たないものである。本発明は、上記の問題点を解決すべくなされたものであり、新規な触媒系を提供することを通じて、周期律表第 3 B 族の金属化合物を含む触媒系であっても、高価なアルミノオキシンを多量に使用しなくても工業的に成立しうる程生産性が良く、かつ分子量分布の狭い重合体を得る共役ジオレフィンの重合法を提供することを目的とする。

## 【0006】

20 【課題を解決するための手段】 本発明は、(a) 周期律表第 3 B 族の金属化合物、(b)  $A1R^1R^2R^3$  で表される有機アルミニウム化合物、(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は同一または異なる炭化水素基であり、 $R^3$  は水素または炭化水素基であって、 $R^3$  は  $R^1$  または  $R^2$  と同一であってもよい。)(c) アルミノオキサン、(d) 少なくとも 1 個のハロゲン原子を有する化合物、から構成される触媒を用いて、共役ジオレフィンを重合することを特徴とする共役ジオレフィンの重合法に関するものである。

30 【0007】 まず、本発明の触媒成分について説明する。本発明の (a) 成分である周期律表第 3 B 族の金属化合物を構成する金属は、周期律表第 3 B 族に属する原子番号 21 から 103 の元素の中から選ばれる金属である。好ましくは、ネオジウム、プラセオジウム、セリウム、ランタン、ガドリニウムまたはこれらの混合物であり、更に好ましくは、ネオジウムである。

【0008】 本発明の周期律表第 3 B 族の金属化合物は、周期律表第 3 B 族の金属のカルボン酸塩、アルコキサイド、β-ジケトン錯体、リン酸塩または亜リン酸塩であり、この中でも、カルボン酸塩またはリン酸塩が好ましく、特にカルボン酸塩が好ましい。

40 【0009】 周期律表第 3 B 族の金属のカルボン酸塩としては、一般式 ( $R^4CO_2$ )、M で表され (M は周期律表第 3 B 族の金属である)、 $R^4$  は炭素数 1~20 の炭化水素置換基を示し、好ましくは飽和または不飽和のアルキル基であり、かつ直鎖状、分岐状または環状であり、カルボキシル基は 1 級、2 級または 3 級の炭素原子に結合している。具体的には、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、  
50 ナフテン酸およびパーサチック酸 (シェル化学の商品名

3

であって、カルボキシル基が3級炭素原子に結合しているカルボン酸である)等の塩が挙げられ、2-エチルーヘキサン酸およびパーサチック酸の塩が好ましい。

【0010】周期律表第3B族の金属のアルコキサイドは、一般式(R<sup>4</sup> O)<sub>n</sub> Mで表されるもの(式中、MおよびR<sup>4</sup> は前記と同じである)であり、R<sup>4</sup> Oで表されるアルコキシ基の例として、2-エチルーヘキシルアルコキシ、オレイルアルコキシ、ステアシルアルコキシ、フェノキシおよびベンジルアルコキシ基が挙げられる。この中でも好ましいのは、2-エチルーヘキシルアルコキシおよびベンジルアルコキシ基である。

【0011】周期律表第3B族の金属のβ-ジケトン錯体としては、周期律表第3B族の金属のアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニトリルアセトン、バレリルアセトンおよびエチルアセチルアセトン錯体等が挙げられる。この中でも好ましいのは、アセチルアセトンおよびエチルアセチルアセトン錯体である。

【0012】周期律表第3B族の金属のリン酸塩または亜リン酸塩としては、周期律表第3B族の金属のリン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘブチル)、リン酸ビス(p-ノニルフェニル)、リン酸ビス(ポリエチレングリコール-p-ノニルフェニル)、リン酸(1-メチルヘブチル)(2-エチルヘキシル)、リン酸(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-p-ノニルフェニル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、ビス(1-メチルヘブチル)ホスフィン酸、ビス(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸、(1-メチルヘブチル)(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸等の塩が挙げられ、好ましい例としては、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘブチル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸の塩が挙げられる。

【0013】以上例示した中でも特に好ましいのは、ネオジウムのリン酸塩またはネオジウムのカルボン酸塩であり、特にネオジウムの2-エチルーヘキサン酸塩およびネオジウムのパーサチック酸塩等のカルボン酸塩が最も好ましい。

【0014】次に、本発明の(b)成分であるAlR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>で表される有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等が挙げられ、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアル

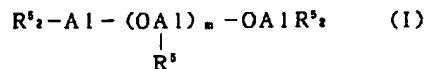
4

ミニウムハイドライドが好ましい。これらは2種以上の混合物であってもよい。

【0015】次に、本発明の(c)成分であるアルミノオキサンは、式(I)または式(II)で示される構造を有する化合物である。

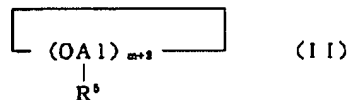
【0016】

【化1】



【0017】

【化2】



【0018】(式中、R<sup>5</sup>は炭化水素基、mは2以上の整数である。)

【0019】式(I)または式(II)で表されるアルミノオキサンにおいて、R<sup>5</sup>で表される炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピルおよびブチル基等が挙げられ、好ましくは、メチルまたはエチル基であり、特に好ましくはメチル基である。また、mは、2以上、好ましくは5以上さらに好ましくは10~100の整数である。アルミノオキサンの具体例としては、メチルアルミノオキサン、エチルアルミノオキサン、プロピルアルミノオキサン、ブチルアルミノオキサンなどを挙げることができる。

【0020】次に、本発明の(d)成分である、少なくとも1個のハロゲン原子を有する化合物は、一般式AlX<sub>3-n</sub>R<sup>6</sup><sub>n</sub>(Xは塩素、臭素、フッ素及びヨウ素、R<sup>6</sup>は炭素原子数1~8個の炭化水素置換基、nは1~2の範囲の自然数を示す。)で表されるハロゲン化(アルキル)アルミニウム化合物または有機ハロゲン化合物である。

【0021】前記のAlX<sub>3-n</sub>R<sup>6</sup><sub>n</sub>で表されるハロゲン化(アルキル)アルミニウム化合物としては、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジエチルアルミニウムフルオライド、ジ-n-プロピルアルミニウムクロライド、ジ-n-ブチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウム-ジクロライド、エチルアルミニウム-ジクロライド、イソブチルアルミニウム-ジクロライド、セスキメチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、セスキイソブチルアルミニウムクロライド、アルミニウムトリクロライド、アルミニウムトリプロマイド、アルミニウムトリアイオダイド、アルミニウムトリフルオライドおよびこれらの混合物等が挙げられる。



5

【0022】前記の有機ハロゲン化合物としては、ベンゾイルクロライド、プロピオニルクロライド、ベンジルクロライド、ベンジリデンクロライド、tert-ブチルクロライド等の有機塩素化合物；ベンゾイルブロマイド、プロピオニルブロマイド、ベンジルブロマイド、ベンジリデンブロマイド、tert-ブチルブロマイド等の有機臭素化合物；メチルクロロホルメートまたはメチルプロモホルメート；クロロジフェニルメタンまたはクロロトリフェニルメタン等が挙げられる。

【0023】本発明で使用する触媒の量は、(a)成分を、100gの共役ジオレフィンモノマーに対し、0.0001~1.0ミリモルの量を用いるのがよい。0.0001ミリモル未満では重合活性の点から好ましくなく、1.0ミリモルを越えると触媒濃度が高くなり脱灰工程が必要になるからである。特に0.0005~0.1ミリモルの量を用いるのがさらに好ましい。また、触媒成分の割合はモル〔(c)成分においてはA1グラム原子〕比で、(a)成分対(b)成分が1:1~1:5000、好ましくは1:5~1:1000、更に好ましくは1:10~1:700、(a)成分対(c)成分が1:10~1:5000、好ましくは1:3~1:1000、更に好ましくは1:5~1:700、(a)成分対(d)成分が1:0.1~1:15、好ましくは1:0.5~1:8、更に好ましくは1:1~1:5、(b)成分対(c)成分が1:0.01~1:100、好ましくは1:0.03~1:50、更に好ましくは1:0.05~1:10である。これらの触媒量または触媒構成成分比の範囲外では、高活性な触媒として作用せず、また、分子量分布の狭い共役ジオレフィン重合体を得ることができない。

【0024】これらの触媒は、(a)、(b)、(c)及び(d)の各成分を別途混合するか、あるいは重合容器中の共役ジオレフィン（共役ジオレフィンと重合溶媒の混合液であっても良い）（以下、重合系という）に各触媒成分を逐次添加することにより調整される。各成分が混合された触媒は、重合に先立ち共役ジオレフィンの存在下、または不存在下で熟成することが触媒活性及び分子量分布を狭くするために好ましい。特に共役ジオレフィンの存在下に熟成することがさらに好ましい。

【0025】触媒の各成分の調製順序は、先ず(a)周期律表第3B族金属化合物を、(b)有機アルミニウム化合物または(c)アルミノオキシサンのいずれかと最初に混合するように行うことが、触媒活性及び分子量分布を狭くするために特に好ましい。従って、例えば、(a)、(b)、(c)、(d)という順、(b)、(a)、(c)、(d)という順、(b)、(a)、(d)、(c)という順序等により逐次添加し混合することが可能である。また、(b)成分の一部を重合系に添加し、残りを熟成に用いる方法で使用してもよい。

【0026】触媒の熟成を共役ジオレフィンの存在下で

6

行う場合、共役ジオレフィンの使用量は、(a)成分に対し、モル比で通常は0.1以上、好ましくは1以上添加するのがよい。この場合、触媒の熟成を、重合系外で別途行う場合は、共役ジオレフィンの使用量を、(a)成分に対し、モル比で通常1000以下、特に500以下にするのが取扱上の面で好ましい。共役ジオレフィンが(a)成分に対しモル比で1000を越えると、実質的に重合が進行し、触媒の粘度が上昇し、重合系に添加するのが困難になるからである。尚、上記熟成に際し、触媒成分の全てを混合してから熟成する必要は必ずしも無く、例えば、(a)成分を含む2~3成分のみを熟成した後、共役ジオレフィンを重合系に添加し、次いで残りの2~1の触媒成分を添加してもよく、さらに、(a)成分を含む2~3成分を逐次的に重合系に添加して熟成し、次いで残りの2~1成分を添加して重合を開始する方法であってもよい。

【0027】ここで熟成温度は0~100℃、好ましくは20~80℃である。0℃未満では十分に熟成が行われず、100℃を越えると触媒活性の低下や、分子量分布の広がりが起こり好ましくない。熟成時間は、特に制限は無いが、通常は0.5分以上であれば充分であり、数日間は安定である。

【0028】本発明において使用される共役ジオレフィン、一対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソブレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられる。この中でも、特に好ましく使われるものは1,3-ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエンである。さらにこれらの共役ジオレフィンの2種類以上を混合して用いてもよく、この場合は共重合体を得られる。

【0029】共役ジオレフィンの重合は、溶媒を用いて、または無溶媒下で行うことができる。溶媒を用いる場合の溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；1-ブテン、2-ブテン等のモノオレフィン類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、クロルトルエン等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。

【0030】ここで重合温度は、-30~150℃、好ましくは0~100℃である。重合反応は、回分法、連続法のいずれであってもよい。

【0031】目的の重合体は、重合反応が所定の重合率に達した後、公知の重合停止剤を重合系に加えて停止させ、次いで通常の方法に従い生成した重合体を分離、洗浄、乾燥して得ることができる。

【0032】本発明により得られる共役ジオレフィンの重合体は該重合体を、単独または他の合成ゴム若しくは天然ゴムとブレンドして配合し、必要ならばプロセス油で油展し、ついでカーボンブラック等の充填剤、加硫剤、加硫促進剤その他通常の配合剤を加えて加硫し、タイヤ、ホース、ベルトその他の各種工業用品等の機械的特性及び耐磨耗性が要求されるゴム用途に使用される。また、他のゴムにブレンドして使用することもできる。

#### 【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて、具体的に説明するが、本発明を限定するものではない。尚、実施例中の得られたポリブタジエンのミクロ構造は赤外分光光度計を用いてモレロ法によって0.4g/dlの二硫化炭素溶液から求めた。東ソー(株)製GPC 8010システム(カラム:KF-800D+KF-805L\*2)を使ってポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)を求めて分子量の広がり・分子量分布(Mw/Mn)を計算した。測定条件は温度40℃、2g/lのテトラヒドロフラン溶液。溶媒および共役ジオレフィンモノマーはモレキュラーシーブ3Aで脱水して使用した。また、触媒溶液の調製に際して、各触媒成分の使用量は重合に使用する場合の15倍量で調製し、その触媒溶液の15分の1を重合に使用した。

【0034】【実施例1】容量50mlのフラスコを窒素で置換した後、室温にてジイソブチルアルミニウムハイドライド14.25mmolを含むシクロヘキサン溶液9.5ml、1,3-ブタジエン1.5mmolを含むシクロヘキサン溶液1.31mlおよびネオジウム・パーサテイト(シェル化学(株)のパーサチックアシッドのネオジウム塩)0.15mmolを含むシクロヘキサン溶液1.5mlをこの順に添加し、攪拌下、室温で10分間熟成した。その後メチルアルミノオキサン0.75mmolを含むトルエン溶液0.38mlを添加し、10分間熟成し、次いでジエチルアルミニウムクロライド0.45mmolを含むシクロヘキサン溶液0.45mlを添加し、30分熟成し、触媒溶液を調製した。

【0035】容量1.5lのガラスオートクレーブを窒素で置換した後、シクロヘキサン700ml、液化ブタジエン140ml(87g)を導入し、上記触媒溶液の15分の1(0.88ml)を添加し、50℃で1時間重合した。重合後、2,6-ビス(t-ブチル)-4-メチルフェノール(BHT)5%を含むメタノール溶液10mlを添加して反応を停止させ、次いで1lのメタノールで重合体を析出させ、ろ別し分離した後、40℃で真空乾燥した。重合時の各触媒成分の使用量と、得られた重合体の分析結果を表1に示す。

【0036】【実施例2~4】実施例1において、ジイソブチルアルミニウムハイドライドとメチルアルミノオ

キサンの重合時の使用量を表1のように変えた以外は実施例1と同じ操作を繰り返し、触媒溶液を調製し、重合を行った。得られた重合体の分析結果も表1に示す。

【0037】【比較例1】実施例1において、ジイソブチルアルミニウムハイドライドの重合時の使用量が1.0mmolとなるようにし、メチルアルミノオキサンを使用しない以外は実施例1と同様にして、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表1に示す。比較例1でメチルアルミノオキサンを使用しないことにより、触媒活性が低く、分子量分布の広い重合体しか得られないことが分かる。

【0038】【比較例2】実施例1において、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを使用せず、メチルアルミノオキサンの重合時の使用量が1.0mmolとなるようにした以外は実施例1と同様にして、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表1に示す。比較例2ではジイソブチルアルミニウムハイドライドを使用しないことにより、触媒活性著しく低いことが分かる。

【0039】【実施例5】実施例1において、各触媒成分の重合時の使用量を表1のように変えた以外は実施例1と同じ操作を繰り返し、触媒溶液を調製し、重合を行った。得られた重合体の分析結果も表1に示す。

【0040】【実施例6】触媒調整時の触媒成分の添加順序をメチルアルミノオキサン、1,3-ブタジエン、ネオジウムパーサテイト、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロライドとした以外は実施例3と同様に触媒溶液を調製し、重合を行った。得られた重合体の分析結果を表2に示す。

【0041】【比較例3】実施例6において、ジイソブチルアルミニウムハイドライドの重合時の使用量が1.0mmolとなるようにし、メチルアルミノオキサンを使用しない以外は実施例6と同様にして、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表2に示す。

【0042】【比較例4】実施例6において、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを使用せず、メチルアルミノオキサンの重合時の使用量が1.0mmolとなるようにした以外は実施例5と同様にして、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表2に示す。

【0043】【実施例7】触媒調整時の触媒成分の添加順序をジイソブチルアルミニウムハイドライド、1,3-ブタジエン、ネオジウムパーサテイト、ジエチルアルミニウムクロライド、メチルアルミノオキサンとした以外は実施例3と同様に、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表3に示す。

【0044】【比較例5】実施例7において、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを使用せず、メチルアルミノオキサンの重合時の使用量が1.0mmolとなる

ようにした以外は実施例7と同様にして、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表3に示す。

【0045】〔実施例8〕ジエチルアルミニウムクロライドをターシャリーブチルクロライドに変えた以外は実施例3と同様に、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表4に示す。

【0046】〔実施例9〕ネオジウムパーサテイトをネオジウムオクテートに変えた以外は実施例3と同様に、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表5に示す。

【0047】〔実施例10〕重合溶媒をシクロヘキサンからベンゼンに変えた以外は実施例9と同様に、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表6に示す。

【0048】〔比較例6〕実施例10において、ジイソブチルアルミニウムハイドライドの重合時の使用量が1.0mmolとなるようにし、メチルアルミノオキサンを使用しない以外は実施例10と同様にして、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を\*20

\*表6に示す。

【0049】〔比較例7〕実施例10において、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを使用せず、メチルアルミノオキサンの重合時の使用量が1.0mmolとなるようにした以外は実施例10と同様にして、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表6に示す。

【0050】〔実施例11〕触媒調整時の1,3-ブタジエン及び重合時の1,3-ブタジエンをイソブレンに変えた以外は実施例9と同様に、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表7に示す。

【0051】〔実施例12〕実施例9において、重合時のモノマーとして1,3-ブタジエン140mlを1,3-ブタジエン70mlとイソブレン70mlの混合物に変えた以外は実施例9と同様に、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表8に示す。

尚、共重合体組成はH-NMR分析によって求めた。

【0052】

〔表1〕

	触媒成分組成					重合体 収量 (g)	重合活性 (g/mol-Nd·hr)	マイクロ構造 C T V			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al(i-Bu) <sub>3</sub> H (mmol)	BD (mmol)	NdV <sub>3</sub> (mmol)	MAO (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)							
実施例1	0.95	0.1	0.01	0.05	0.03	15.0	1500	96.5	2.3	1.2	10.1	6.3
実施例2	0.90	0.1	0.01	0.10	0.03	22.1	2210	96.6	2.2	1.2	12	5.7
実施例3	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	50.7	5070	97.2	1.7	1.1	27	3.2
実施例4	0.25	0.1	0.01	0.75	0.03	55.4	5540	97.4	1.6	1.0	49	2.7
実施例5	0.74	0.1	0.002	1.0	0.006	33.8	16900	97.7	1.3	0.9	32	2.5
比較例1	1.00	0.1	0.01	0	0.03	6.0	600	95.8	2.5	1.7	8.1	7.3
比較例2	0	0.1	0.01	1.00	0.03	0.3	30	97.3	1.3	1.4	70	2.3

【0053】

〔表2〕

	触媒成分組成					重合体 収量 (g)	重合活性 (g/mol-Nd·hr)	マイクロ構造 C T V			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	MAO (mmol)	BD (mmol)	NdV <sub>3</sub> (mmol)	Al(i-Bu) <sub>3</sub> H (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)							
実施例6	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	72.8	7280	96.6	2.0	1.5	34	2.8
比較例3	0	0.1	0.01	1.00	0.03	6.6	660	95.5	2.7	1.8	8.5	7.1
比較例4	1.00	0.1	0.01	0	0.03	0.6	60	97.2	1.8	1.0	60	2.5

【0054】

\* \* 【表3】

	触媒成分組成					重合体 収量 (g)	重合活性 (g/mol-Nd・hr)	マイクロ構造			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al <sup>i</sup> -Bu <sub>2</sub> H (mmol)	BD (mmol)	NdV <sub>3</sub> (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)	MAO (mmol)			C	T	V		
実施例7	0.50	0.1	0.01	0.03	0.50	43.8	4380	97.5	1.5	1.0	29	3.5
比較例1	1.00	0.1	0.01	0.03	0	6.0	600	95.8	2.5	1.7	8.1	7.3
比較例5	0	0.1	0.01	0.03	1.00	0.1	10	96.1	2.5	1.5	6.3	19.0

【0055】

※ ※ 【表4】

	触媒成分組成					重合体 収量 (g)	重合活性 (g/mol-Nd・hr)	マイクロ構造			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al <sup>i</sup> -Bu <sub>2</sub> H (mmol)	BD (mmol)	NdV <sub>3</sub> (mmol)	MAO (mmol)	t-BuCl (mmol)			C	T	V		
実施例8	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	50.9	5090	97.2	1.8	1.0	30	3.7

【0056】

★ ★ 【表5】

	触媒成分組成					重合体 収量 (g)	重合活性 (g/mol-Nd・hr)	マイクロ構造			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al <sup>i</sup> -Bu <sub>2</sub> H (mmol)	BD (mmol)	Nd(Oct) <sub>3</sub> (mmol)	MAO (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)			C	T	V		
実施例9	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	40.3	4030	97.0	2.0	1.0	25	4.0

【0057】

☆ ☆ 【表6】

	触媒成分組成					重合体 収量 (g)	重合活性 (g/mol-Nd・hr)	マイクロ構造			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al <sup>i</sup> -Bu <sub>2</sub> H (mmol)	BD (mmol)	Nd(Oct) <sub>3</sub> (mmol)	MAO (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)			C	T	V		
実施例10	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	30.0	3000	96.8	2.2	1.0	19	3.0
比較例6	1.00	0.1	0.01	0	0.03	4.0	400	95.5	2.6	1.9	6	5.5
比較例7	0	0.1	0.01	1.00	0.03	0.1	10	96.9	1.6	1.5	45	3.0

【0058】

【表7】

13

14

	触媒成分組成					重合体 収量 (g)	Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub> H (mmol)	BD (mmol)	Nd(Oct) <sub>3</sub> (mmol)	MAO (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)			
実施例 11	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	35.2	20	3.5

【0059】

\* \* 【表8】

	触媒成分組成					重合体 収量 (g)	共重合体組成 (%)		Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub> H (mmol)	BD (mmol)	Nd(Oct) <sub>3</sub> (mmol)	MAO (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)		ブタジエン	イソブレン		
実施例 12	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	33.3	74	26	25	4.0

【0060】〔表中の記号の説明〕 Al(*i*-Bu)<sub>3</sub>H：ジイソブチルアルミニウムヒドライド、BD：1, 3-ブタジエン、NdV<sub>3</sub>：ネオジウムバーサテイト、Nd(Oct)<sub>3</sub>：ネオジウムオクトエート、MAO：メチルアルミノオキサン、AlEt<sub>2</sub>Cl：ジエチルアルミニウムクロライド、*t*-BuCl：*t*-ブチルクロライド  
C：シス-1, 4構造の割合(%）、T：トランス-1, 4構造の割合(%）、V：ビニル-1, 2構造の割合(%)

合(%）、Mn：数平均分子量、Mw：重量平均分子量  
【0061】

【発明の効果】本発明の共役ジオレフィンの重合方法によれば、本発明の新規な触媒系を用いることにより、周期律表第3B族金属化合物を用いても触媒活性が高いため、脱灰の必要がなく、また分子量分布の狭い重合体を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小谷 主税  
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内